

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. September 2005 (15.09.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/085147 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C03C 3/04**,
A61K 6/027

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/014760

(22) Internationales Anmeldedatum:
28. Dezember 2004 (28.12.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 011 218.5 4. März 2004 (04.03.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **SCHOTT AG** [DE/DE]; Hattenbergstrasse 10, 55122
Mainz (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **PEUCHERT, Ulrich** [DE/DE]; Ernest-Ludwig-Strasse 16, 55294
Bodenheim (DE). **KOLBERG, Uwe** [DE/DE];
Henry-Moisand-Strasse 19a, 55130 Mainz (DE).
BESINGER, Jörn [DE/DE]; Geschwister-Scholl-Strasse
10c, 84032 Landshut (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **SCHOTT AG**; Hatten-
bergstrasse 10, 55122 Mainz (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA,
ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: X-RAY OPAQUE GLASS, METHOD FOR THE PRODUCTION AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: RÖNTGENOPAKES GLAS, VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG UND SEINE VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to a x-ray opaque glass which belongs to a SiO₂ and Yb₂O₃ system and can contain, when
necessary, additives for adapting the properties thereof. A method for producing said glass and for using it, in particular in the form
of a dental glass are also disclosed.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein röntgenopakes Glas aus dem System SiO₂ und Yb₂O₃, das gegebenenfalls Zu-
satzkomponenten zur Anpassung der Eigenschaften enthalten kann, sowie ein Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung
insbesondere als Dentalglas.



WO 2005/085147 A1

Röntgenopakes Glas, Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung

Die Erfindung betrifft ein röntgenopakes Glas, ein Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung.

Im Dentalbereich werden für die Zahnrestauration zunehmend Kunststoff-Dentalmassen eingesetzt. Diese Kunststoff-Dentalmassen bestehen üblicherweise aus einer Matrix aus organischen Harzen und verschiedenen anorganischen Füllstoffen. Die organischen Füllstoffe bestehen überwiegend aus Pulvern von Gläsern, (Glas-) Keramiken, Quarz oder anderen kristallinen Stoffen (z.B. YbF_3), Sol-Gel-Materialien oder Aerosilen.

Durch die Verwendung von Kunststoff-Dentalmassen sollen mögliche schädliche Nebenwirkungen von Amalgam vermieden sowie ein verbesserter ästhetischer Eindruck erzielt werden. Abhängig von der Auswahl der Kunststoff-Dentalmassen können sie für unterschiedliche Zahnrestaurationsmaßnahmen verwendet werden, beispielsweise für Zahnfüllungen und auch für Befestigungen wie Kronen, Brücken und Inlays.

Das Füllmaterial als solches soll beim Aushärten den durch die Polymerisation der Harz-Matrix bedingten Schrumpfung minimieren. Liegt beispielsweise eine starke Adhäsion zwischen Zahnwand und Füllung vor, kann ein zu großer Polymerisationsschrumpfung zu einem Bruch der Zahnwand führen. Ist die Adhäsion hierfür nicht ausreichend, kann ein zu großer Polymerisationsschrumpfung die Bildung von Randspalten zwischen Zahnwand und Füllung bewirken, welche Sekundärkaries fördern können. Darüber hinaus werden an die Füllstoffe bestimmte physikalische und chemische Anforderungen gestellt:

Das Füllmaterial muß zu möglichst feinen Pulvern zu verarbeiten sein. Je feiner das Pulver ist, desto homogener ist das Erscheinungsbild der Füllung. Gleichzeitig verbessert sich die Polierbarkeit der Füllung, was über die Verminderung der Angriffsfläche zu einer verbesserten Abrasionsfestigkeit und dadurch zu einer längeren Haltbarkeit der Füllung führt. Damit die Pulver gut zu verarbeiten sind, ist es darüber hinaus wünschenswert, wenn die Pulver nicht agglomerieren. Dieser unerwünschte Effekt tritt insbesondere bei Füllmaterialien auf, die mit Hilfe von Sol-Gel-Verfahren hergestellt wurden.

Weiterhin ist es vorteilhaft, wenn der Füllstoff mit einem funktionalisierten Silan beschichtet wird, da dadurch die Formulierbarkeit der Dentalmasse erleichtert wird und die mechanischen Eigenschaften verbessert werden.

Darüber hinaus soll die Kunststoff-Dentalmasse und damit auch der Füllstoff hinsichtlich ihrer Brechzahl und Farbe möglichst gut an das natürliche Zahnmaterial angepaßt sein, damit sie möglichst wenig von dem umliegenden gesunden Zahnmaterial unterschieden werden kann. Für dieses ästhetische Kriterium spielt ebenfalls eine möglichst kleine Korngröße des pulverisierten Füllstoffs eine Rolle.

Weiterhin wichtig ist, dass die thermische Ausdehnung der Kunststoff-Dentalmasse im Verwendungsbereich, d.h. üblicherweise zwischen -30°C und $+70^{\circ}\text{C}$, derjenigen des natürlichen Zahnmaterials angepaßt ist, um eine ausreichende Temperatur-Wechselbeständigkeit der Zahnrestaurationsmaßnahme zu gewährleisten. Auch durch eine zu hohe thermische Wechselbelastung können Spalte zwischen den Kunststoff-Dentalmassen und dem umliegenden Zahnmaterial entstehen, die wiederum bevorzugte Angriffspunkte für Sekundärkaries darstellen können. In der Regel werden Füllstoffe mit einem möglichst geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten verwendet, um die große thermische Ausdehnung der Harz-Matrix zu kompensieren.

Eine gute chemische Beständigkeit der Füllstoffe gegenüber Säuren, Laugen und Wasser sowie eine gute mechanische Stabilität bei Belastungen wie z.B. der Kaubewegung kann darüber hinaus zu einer langen Lebensdauer der Zahnrestaurationsmaßnahmen beitragen.

Für die Behandlung von Patienten ist es ferner unbedingt erforderlich, daß Zahnrestaurationsmaßnahmen im Röntgenbild sichtbar sind. Da die Harz-Matrix selbst im Röntgenbild in der Regel unsichtbar ist, müssen die Füllstoffe für die notwendige Röntgenabsorption sorgen. Ein solcher Füllstoff, der Röntgenstrahlung ausreichend absorbiert, wird röntgenopak genannt. Für die Röntgenopazität sind in der Regel Bestandteile des Füllstoffes, beispielsweise bestimmte Komponenten eines Glases, oder Zusatzstoffe verantwortlich, sogenannte Röntgenopaker. Ein gebräuchlicher Röntgenopaker ist YbF_3 , welches in kristalliner, gemahlener Form dem Füllstoff zugesetzt werden kann.

Weil die Kunststoff-Dentalmasse in der Anwendung üblicherweise aus Kartuschen in Kavitäten eingefüllt und dort modelliert wird, soll sie häufig im nicht

ausgehärteten Zustand thixotrop sein. Das heißt, dass ihre Viskosität beim Ausüben von Druck abnimmt, während sie ohne Druckeinwirkung formstabil ist.

Bei den Kunststoff-Dentalmassen sind weiterhin Dentalzemente und Komposite zu unterscheiden. Bei Dentalzementen, auch Glasionomerezemente genannt, führt die chemische Reaktion der Füllstoffe mit der Harz-Matrix zum Aushärten der Dentalmasse, weshalb durch die Reaktivität der Füllstoffe die Aushärtungseigenschaften der Dentalmasse und damit deren Bearbeitbarkeit beeinflusst wird. Es handelt sich hierbei oftmals um einen Abbindevorgang, dem ein radikalisches oberflächiges Aushärten, beispielsweise unter der Einwirkung von UV-Licht, vorausgeht. Komposite, auch Füllungskomposite genannt, enthalten dahingegen weitergehende chemisch weitestgehend inerte Füllstoffe, da ihre Aushärteverhalten durch Bestandteile der Harz-Matrix selbst bestimmt werden und eine chemische Reaktion der Füllstoffe hierfür oftmals störend ist.

Weil Gläser aufgrund ihrer unterschiedlichen Zusammensetzungen eine Werkstoffklasse mit vielfältigen Eigenschaften repräsentieren, werden sie häufig als Füllstoffe für Dentalmassen eingesetzt. Solche Gläser werden allgemein Dentalgläser genannt. Reaktive Dentalgläser zur Verwendung in Dentalzementen sind beispielsweise aus der DE 100 63 939 A1 bekannt.

Chemisch inerte Dentalgläser zur Verwendung als Füllstoff in Kompositen sind Gegenstand der DE 198 49 388 A1. Die dort vorgeschlagenen Gläser enthalten zwingend nennenswerte Anteile an Al_2O_3 , ZnO , F und Na_2O , wodurch deren chemische Beständigkeit negativ beeinflusst wird. Ferner kann der F -, ZnO - und Na_2O -Gehalt zu Reaktionen mit der Harz-Matrix führen, was wiederum Auswirkungen auf deren Polymerisationsverhalten haben kann. Als weiterer Bestandteil ist in den der DE 198 49 388 A1 zugrundegelegten Gläsern zwingend ZrO_2 vorhanden, um Röntgenopazität zu bewirken. Derartige Füllstoffe sind zu reaktiv insbesondere für modernste Dentalmassen auf Epoxibasis, bei denen ein zu schnelles, unkontrolliertes Aushärten erfolgen kann.

Aus der DE 101 00 680 A1 sind Dentalgläser bekannt, die mindestens zwei Komponenten enthalten. Diese binären Glassysteme bestehen aus einem hohen Anteil von SiO_2 und HfO_2 , TaO_5 , ZrO_2 oder La_2O_3 , welche die Röntgenopazität bewirken. Allerdings wurden nur die binären Gläser aus SiO_2 und HfO_2 sowie SiO_2 und Ta_2O_5 durch einen Schmelzprozeß erzeugt, während die Gläser aus SiO_2 und ZrO_2 bzw. La_2O_3 mit Hilfe eines Sol-Gel-Prozesses erhalten wurden. Der Sol-Gel-Prozeß ist beispielsweise von Nogami in Journal of Non-Crystalline Solids, 96 (1985) 415-423 beschrieben. Er hat wirtschaftlich den Nachteil, dass

er zu teuer für die Herstellung größerer Mengen von Dentalgläsern ist. Darüber hinaus führen durch den Sol-Gel-Prozeß hergestellte Gläser meist viel Wasser mit sich, was ihre Weiterverarbeitung zu Pulvern erschwert. Insbesondere neigen Sol-Gel-Glaspulver oftmals zu Agglomeration. Ferner werden in der DE 101 00 680 A1 ternäre Glassysteme vorgeschlagen, die neben SiO_2 als Hauptbestandteil ZrO_2 als röntgenopakem und La_2O_3 , HfO_2 , Y_2O_3 , TiO_2 und Al_2O_3 als weitere Bestandteile enthalten. Auch das ternäre System aus SiO_2 , La_2O_3 und B_2O_3 wird beschrieben.

Diese Dentalgläser haben den Nachteil, dass sie hinsichtlich ihrer Röntgenopazität, ihrer Verarbeitbarkeit, ihres Brechungsindex und ihres Herstellungsverfahrens nicht optimal für alle Anwendungen als Dentalglas geeignet sind. Daher ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein röntgenopakem Glas bereitzustellen, welches als reaktionsträger Füllstoff für Composite geeignet ist und insbesondere wegen seiner Reaktionsträgheit einen Beitrag zur Langzeitstabilität von auf Epoxydharz basierenden Füllstoffen der neuesten Generation leistet. Diese Gläser sollen ferner die kostengünstige Herstellung von Dentalmassen ermöglichen, die ohne teure, kristallisierte Röntgenopaker und ohne auf Acrylat basierende Füllungszemente auskommen. Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung eines wirtschaftlichen Verfahrens zur Herstellung der vorgenannten Gläser.

Die Aufgaben werden durch die unabhängigen Ansprüche gelöst. Bevorzugte Ausführungsformen ergeben sich aus den Unteransprüchen. Das erfindungsgemäße Glas enthält SiO_2 mit einem Anteil von 60 - 98 Mol-%, sowie Yb_2O_3 mit einem Anteil von 0,1 - 40 Mol-% und kein Al_2O_3 und/oder B_2O_3 . Es hat sich gezeigt, daß durch den Gehalt an Yb_2O_3 eine überraschend gute Röntgenopazität erzielt wird und die Brechungsindices dieser Gläser sehr gut an die natürliche Zahnanmutung anzupassen sind. Das erfindungsgemäße Glas kann ferner ZrO_2 bis zu einem Anteil von 40 Mol-% enthalten.

Bevorzugt enthält das erfindungsgemäße Glas neben SiO_2 mit einem Anteil von 60 - 98 Mol-% und Yb_2O_3 von 0,1 - 40 Mol-% zusätzlich ZrO_2 mit einem Anteil von 0,1 - 40 Mol-%. Die Zugabe dieser dritten Komponente stabilisiert das Glas, so daß es eine geringere Neigung zu Kristallisation aufweist. Die Kristallisation eines Glases ist zu vermeiden, da sie u.a. die optischen Eigenschaften dermaßen beeinflussen würde, daß das Füllmaterial nur schwer oder überhaupt nicht an die natürliche Zusammensetzung anzupassen wäre.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weist das erfindungsgemäße Glas neben SiO_2 mit einem Anteil von 70 - 98 Mol-% und Yb_2O_3 von 0,5 - 15 Mol-% zusätzlich ZrO_2 mit einem Anteil von 0,5 - 15 Mol-% auf. Besonders bevorzugt werden Anteile von 70 - 98 Mol-% SiO_2 , 1 - 15 Mol-% Yb_2O_3 und zusätzlich 1 - 15 Mol-% ZrO_2 .

In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform sind in dem erfindungsgemäßen Glas als zusätzliche Komponenten WO_3 , La_2O_3 , Nb_2O_5 , HfO_2 , Ta_2O_5 , Gd_2O_3 , Lu_2O_3 , Sc_2O_3 , Y_2O_3 mit jeweils bis zu 40 Mol-% und/oder F_2 bis zu 5 Mol-% enthalten. Der Anteil an F_2 kann durch die Zugabe von YbF_3 in das Gemenge erhalten werden, wobei dem Fachmann bekannt ist, daß Fluor in einem Glas nicht als gasförmige Komponente vorliegt. Durch die Kombination der Oxide dieser zusätzlichen schweren Elemente kann das Röntgenabsorptionsspektrum des erfindungsgemäßen Glases, das durch die Überlagerung der Röntgenabsorptionsspektren der einzelnen Komponenten entsteht, an das Emissionsspektrum verschiedener Röntgenquellen angepaßt werden. Auf diese Weise kann erreicht werden, daß geringere Strahlendosen für die Untersuchung von Patienten benötigt werden.

Um die Schmelzbarkeit der Gläser mit Hilfe von Hochfrequenzverfahren (s.u.) zu verbessern, kann das erfindungsgemäße Glas ferner die Alkalioxide Li_2O , Na_2O und/oder K_2O bis zu einem Anteil von jeweils 10 Mol-% enthalten, wobei deren Gesamtanteil höchstens 10 Mol-% betragen soll.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Gläser die Erdalkalioxide MgO , CaO , SrO , BaO und/oder ZnO bis zu einem Anteil von jeweils 10 Mol-%, wobei deren Gesamtanteil wiederum höchstens 10 Mol-% betragen soll. Die Erdalkalioxide fördern das Einschmelzverhalten sowie die Glasbildung und reduzieren die Kristallisationsneigung. Darüber hinaus können ZnO , SrO und BaO eine antibakterielle Wirkung entfalten und die Röntgenopazität verbessern.

Es hat sich gezeigt, daß trotz des Gehalts an Alkali- und/oder Erdalkalioxiden in der SiO_2 - Yb_2O_3 -Matrix des erfindungsgemäßen Glases dessen chemische Beständigkeit überraschend gut ist, woraufhin mit einer großen Reaktionsträgheit im Zusammenspiel mit der Harzmatrix und damit mit einer sehr guten Langlebigkeit der gesamten Dentalmasse zu rechnen ist. Es ist selbstverständlich auch möglich, die Farberscheinung des Glases durch die Zugabe von dazu gebräuchlichen Oxiden anzupassen.

Als zusätzliche Komponenten, welche bestimmte Glaseigenschaften wie Kristallisationsneigung, Schmelzbarkeit etc. verbessern können, wird vorgesehen, daß das erfindungsgemäße Glas TiO_2 , GeO_2 und/oder P_2O_5 bis zu jeweils 10 Mol-% enthalten kann, wobei deren Gesamtgehalt bis zu 15 Mol-% betragen soll.

Durch die Beschränkung der Anzahl der Komponenten kann erreicht werden, daß die Wahrscheinlichkeit, daß Verunreinigungen das Glas kontaminieren, reduziert wird. Daher kann das erfindungsgemäße Glas für besondere Anwendungen bevorzugt nur höchstens fünf der zuvor genannten oxidischen Komponenten enthalten. Eine noch höhere Reinheit kann dadurch erzielt werden, daß die Auswahl der oxidischen Komponenten auf höchstens vier, besonders bevorzugt auf höchstens drei beschränkt wird.

Die Erfindung umfaßt darüber hinaus Glaspulver aus den vorgenannten Gläsern. Die Glaspulver werden durch bekannte Verfahren erzeugt, wie z.B. in der DE 41 00 604 C1 beschrieben. Das erfindungsgemäße Glaspulver weist bevorzugt eine mittlere Korngröße bis zu 20 μm auf. Eine mittlere Korngröße von 0,2 μm kann als Untergrenze erreicht werden, wobei natürlich auch kleinere Korngrößen von der Erfindung umfaßt werden. Das vorgenannte Glaspulver kann als Ausgangsmaterial für die Verwendung der erfindungsgemäßen Gläser als Füllstoffe dienen.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Oberfläche des Glaspulvers mit den gebräuchlichen Methoden silanisiert. Durch die Silanisierung kann erreicht werden, daß die Bindung der anorganischen Füllstoffe an die Kunststoffmatrix der Dentalmasse verbessert wird.

Das erfindungsgemäße Glas weist einen sehr hohen Schmelzpunkt auf und kann nicht durch konventionelle Schmelzverfahren hergestellt werden. Daher ist das Bereitstellen eines für das Glas anzuwendenden Schmelzverfahrens ebenfalls Gegenstand der Erfindung. Schmelzverfahren zum Herstellen von Gläsern beinhalten im allgemeinen den Schritt der Gemengeaufbereitung, während dem die Rohstoffkomponenten den Anforderungen entsprechend vermischt, vorbehandelt, gereinigt etc. werden, den Schritt der Gemengeeinlage, wobei die aufbereiteten Rohstoffkomponenten in das Schmelzgefäß eingebracht werden, und dem eigentlichen Schmelzen. Andere Verfahren, z.B. Sol-Gel-Verfahren, sind für das Herstellen größerer Glasmengen nicht wirtschaftlich einzusetzen. Außerdem besteht insbesondere bei SiO_2 und ZrO_2 führenden und mit Sol-Gel-Verfahren hergestellten Gläsern die Gefahr der Agglomeration der Pulver. Ein erfindungsgemäßes Verfahren ist das Hochtemperaturschmelzen. Die Temperatur

der Glasschmelze beträgt dabei mindestens 1500°C, bevorzugt mindestens 1600°C.

Die beim Hochtemperaturschmelzen auftretenden Temperaturen stellen besondere Anforderungen an die für das Schmelzgefäß verwendeten Materialien. In einer bevorzugten Ausführungsform besteht das Schmelzgefäß daher zumindest teilweise aus massivem Iridium und/oder einer Legierung mit einem hohen Iridiumgehalt. Iridiumgehalte von mindestens 95% haben sich in solchen Legierungen als geeignet erwiesen. Aufgrund der Oxidationsempfindlichkeit des Iridiums ist eine solche Bauteile enthaltende Vorrichtung zumindest teilweise mit einem geeigneten Schutzgas zu spülen. Die Beheizung des Schmelzgefäßes kann beim Hochtemperaturschmelzen mit konventionellen Methoden erfolgen, beispielsweise mittels induktiver Beheizung mit einer Frequenz von etwa 8 kHz bis etwa 12 kHz. Ein solches Verfahren und eine Vorrichtung zum Durchführen des Verfahrens werden für andere Glassysteme in der DE 103 48 466 (noch nicht veröffentlicht), deren Offenbarungsgehalt hiermit vollumfänglich in diese Schrift einbezogen wird, ausführlich beschrieben.

In einem anderen bevorzugten Verfahren werden die hohen Temperaturen während des Schmelzvorgangs durch das Einkoppeln hochfrequenter elektromagnetischer Wechselfelder in ein bereits zumindest teilweise verflüssigtes Glasgemenge erzeugt. Der Frequenzbereich kann üblicherweise zwischen 50 kHz und 2 MHz liegen. Dieses Verfahren wird Hochfrequenzschmelzen genannt. Solche Verfahren und entsprechende Vorrichtungen sind beispielsweise in der WO 01/14264 A1, WO 01/14265 A1 und WO 03/031355 A1 ausführlich beschrieben. Auch deren Offenbarungsgehalt wird hiermit vollumfänglich in diese Schrift einbezogen. Da der dem Hochfrequenzschmelzen zugrundeliegende Mechanismus allerdings erst ab einer bestimmten Temperatur wirksam wird, erfolgt vor dem Einschalten des Wechselfeldes üblicherweise eine Aufheizung mit konventionellen Heizverfahren, beispielsweise mit Brennern.

Durch Hochfrequenzschmelzen können prinzipiell beliebig hohe Temperaturen erreicht werden. Bis zu 2500 °C sind bereits mit kommerziell erhältlichen Laboranlagen zu erreichen. Noch höhere Temperaturen sind durch geeignete Modifikationen realisierbar. Das Hochtemperaturschmelzen kann bevorzugt verwendet werden, da es sich gezeigt hat, daß die Sauerstoff-Ionenleiter Yb_2O_3 und ZrO_2 als Reinsubstanz hervorragend an das elektromagnetische Wechselfeld ankoppeln. Bei Zumischen anderer Substanzen wie SiO_2 , die nichtleitend sind, sinkt die Leitfähigkeit mit zunehmender Konzentration soweit ab, bis die Schmelze auskoppelt. Dieser Zusammensetzungspunkt ist nicht genau definiert, er hängt

von apparativen Größen und dem zeitlichen Verlauf des Temperaturprofils der Schmelze ab. Um auch noch hoch SiO_2 -haltige Zusammensetzungen mit Hilfe von Hochfrequenzeinstrahlung schmelzen zu können, hat es sich bewährt, geringe Mengen von Alkalioxiden zuzusetzen, dabei bevorzugt Li_2O und Na_2O bis zu 10 Mol-%. Diese erhöhen bereits in diesen niedrigen Konzentrationen die Leitfähigkeit und damit die Hochfrequenzschmelzbarkeit stark.

Die Frequenz des elektromagnetischen Wechselfeldes beim Hochfrequenzschmelzen ist abhängig vom zu schmelzenden Volumen. Sie kann während des Hochfrequenzschmelzens bevorzugt von 50 kHz bis 2 MHz betragen. Alternativ können Verfahren wie Plasmaschmelzen, Laserschmelzen oder Spiegelofentechnologie angewendet werden.

Alternative Verfahren zum hier beschriebenen Hochtemperaturschmelzen umfassen weiterhin Flammenhydrolyse, bei der gasförmige Precursoren verwendet werden, oder Plasmasprühen, bei dem üblicherweise Pulver als Precursoren dienen.

Das erfindungsgemäße Glas besteht in der Hauptsache aus hochschmelzenden Rohstoffen, die wie im Falle von SiO_2 , Yb_2O_3 und ZrO_2 im Anlieferungszustand relativ grobkörnig und reaktionsträge sind. Diese können in der üblichen Weise, d.h. durch Vermischen der pulverförmigen, kommerziell erhältlichen Ausgangsoxide und Einlegen in das Schmelzgefäß, erschmolzen werden. Dabei kann es aufgrund der Reaktionsträgheit und hohen Schmelztemperaturen der Ausgangsoxide sowie der hohen Viskosität des entstehenden Glases aufgrund kinetischer Hemmung zu einem sehr langsamen Fortschreiten des Schmelzprozesses kommen. Mit anderen Worten: die Temperatur wäre zwar prinzipiell hoch genug, um eine gewünschte Glaszusammensetzung nahe des Eutektikums der Ausgangskomponenten zu schmelzen, nicht jedoch für die Ausgangsoxide selbst. Deswegen liegen in diesem Fall weitestgehend feste Substanzen vor, die nur über sehr langsame fest-fest-Reaktionsprozesse allmählich miteinander reagieren. Die Glasbildung schreitet in diesem Fall nur langsam voran, da Stofftransporte über relativ große Entfernungen stattfinden müssen. Um für die Glasproduktion wirtschaftlich angemessene Reaktionsraten zu erzielen, muß die Temperatur weit über das thermodynamisch notwendige Maß hinaus angehoben werden. Dies ist aus energiewirtschaftlichen und/oder apparativen Gründen jedoch oftmals nachteilig bzw. unmöglich. Weiterhin weist die Schmelze in dem Größenbereich, der den ehemaligen Korngrößenabmessungen entspricht, Konzentrationsinhomogenitäten auf, die sich auch bei Rühren nur langsam abbauen.

Es hat sich gezeigt, daß der Einschmelzvorgang wirtschaftlicher - das bedeutet mit weniger Energieaufwand und schneller - erfolgen kann, wenn zumindest eine der Rohstoffkomponenten des erfindungsgemäßen Glases in nanoskaliger oder wasserlöslicher Form vorliegt. Unter nanoskalig werden Pulver mit sehr kleinen Korngrößen, üblicherweise von 10 nm bis 200 nm verstanden. Die mindestens eine nanoskalige Rohstoffkomponente kann mit den anderen, ggfls. gemahlenden Rohstoffkomponenten als Gemenge in das Schmelzgefäß eingelegt werden.

Bevorzugt werden die Rohstoffkomponenten jedoch in der Gemengeaufbereitung, wie unten beschrieben, zu sogenannten Grünkörpern oder Grünkörperpulvern vorbehandelt. Durch die Aufbereitung der Rohstoffkomponenten zu einem Grünkörper werden die Festkörperreaktionen beim Einlegen in das Schmelzgefäß wesentlich beschleunigt, da die Diffusionswege um mehr als eine Größenordnung kleiner sind als wenn bei der Gemengeeinlage von keinem Grünkörper ausgegangen würde. Weiterhin haben nanoskalige Rohstoffkomponenten ein günstigeres Verhältnis von reaktiver Oberfläche zu wenig reaktivem Volumen. Die Reaktionen laufen wesentlich schneller ab, bzw. bei vergleichbarer Reaktionsgeschwindigkeit kann die Temperatur um etwa 500°C bis 700°C niedriger gewählt werden. Dadurch werden manche Glaszusammensetzungen überhaupt erst technisch schmelzbar. Des weiteren liegen die oben erwähnten Konzentrationsinhomogenitäten in diesem Fall nicht im µm-Bereich, sondern im Bereich einiger nm (beispielsweise etwa 10 nm), so daß auch die Rührprozesse zur Homogenisierung wesentlich schneller und effektiver ablaufen.

Die Herstellung der zuvor genannten Grünkörper kann auf vielfältige Weise erfolgen. Bevorzugt werden in einem kommerziell erhältlichen Dissolver, welcher im Prinzip ein Rührwerk mit hoher Umdrehungszahl, speziellen stark scherenden Rührwerkzeugen und Einrichtungen zur Temperaturkontrolle darstellt, in einer vorgegebenen Menge eines Lösungsmittels, beispielsweise Wasser, zunächst die löslichen Komponenten gelöst. Danach wird unter starkem Rühren die nanoskalige Komponente, beispielsweise SiO₂, in Form von Pulver oder einer vorgefertigten Suspension zugegeben. Die Zugabe der anderen bevorzugt nanoskaligen oder aber auch grobkristallinen Substanzen erfolgt im Anschluß. Die Temperatur wird dabei vorteilhaft möglichst niedrig gehalten. Sofern Reaktionswärme auftritt, kann diese durch eine Kühlvorrichtung abgeführt werden. Rührgeschwindigkeit und Rührzeit zur Erzielung einer möglichst homogenen Komponentenverteilung richten sich nach der Art der chemischen Zusammensetzung der Masse und den erhältlichen Korngrößen. Die dabei erhaltene fließfähige bis pastöse Suspension wird in Formen geeigneter Größe gegossen und/oder gestrichen.

Die in den Formen befindliche Masse kann nachfolgend getrocknet werden. Dafür sind übliche Trockenschränke oder Kammeröfen geeignet. Besonders bevorzugt erfolgt die Trocknung allerdings in Mikrowellentrockenanlagen, wobei bevorzugt ein Temperaturbereich von 100°C bis 250°C gewählt wird. Höhere Temperaturen sind prinzipiell möglich, können aber zu Verbackungen führen. Es wurde festgestellt, daß durch die Verwendung einer Mikrowellenanlage zur Trocknung in sehr kurzen Trocknungszeiten eine ausreichende Menge getrockneter Grünkörper erhalten wird. Ferner werden Entmischungen durch Mitschleppeffekte in dem im konventionellen Fall zur Oberfläche diffundierenden Lösungsmittel vermieden. Höchst überraschend wurde ebenfalls festgestellt, daß durch die Mikrowellentrocknung weniger Gaseinschlüsse und damit unerwünschte Blasen beim Einschmelzen des Grünkörpers und/oder des Grünkörperlupers entstehen.

In einer bevorzugten Ausgestaltung des Verfahrens besteht die Form, in der die Suspension eingefüllt und der Grünkörper getrocknet wird, zumindest teilweise aus einem nicht benetzenden Material. Bevorzugt wird hierbei Teflon verwendet. Als Folge dieser Materialwahl wird die Trocknungstemperatur auf eine Obergrenze von etwas 250°C bis 300°C begrenzt. Teflon ist ferner weitestgehend chemisch inert gegenüber dem Trockengut. Dadurch können Verunreinigungen vermieden werden. Es hat sich gezeigt, daß der Grünkörper bei Verwendung von nicht benetzendem Material in der Form sehr gut aus diesen entfernt werden kann. Im Falle von Trockengefäßen aus Glas oder Metall kann es durch die erwünschte hohe Reaktivität des Grünkörpers zu Angriffen auf die Form kommen, die zum einen zu Verunreinigungen führen können, zum andern zu einer festen Verbackung zwischen Grünkörper und Form, so daß sich der Grünkörper nur noch schwer oder überhaupt nicht mehr herauslösen läßt.

Nach erfolgter Trocknung können die Grünkörper als Ganzes, als grobe Fragmente oder gemahlen als Gemenge in das Schmelzgefäß eingelegt werden.

Zur weiteren Steigerung der Homogenität des Gemenges kann der Grünkörper jedoch nochmals gemahlen, dispergiert und der gesamte zuvor beschriebene Prozeß zum Herstellen eines Grünkörpers nochmals durchlaufen werden. Der nochmals aufbereitete Grünkörper wird Kompaktkörper genannt. Beim Mahlen können auch Scherben aus früheren Schmelzen zur Wiederverwertung zugesetzt werden.

Bei der Herstellung der Grün- und/oder Kompaktkörper ist es im allgemeinen vorteilhaft, Alkalihydroxide zuzusetzen und somit im basischen Medium zu arbeiten, d.h. in der Regel mit einer Alkalilauge. In diesem Fall kommt es durch Auflösungs- und Wiederanlagerungsprozesse des nanoskaligen SiO_2 und/oder der übrigen festen nanoskaligen Substanzen sowie der Fällung wasserlöslicher Verbindungen als Hydroxid zu einer Vermischung der Komponenten auf nahezu monomolekularer Ebene. Auf diese Weise verschwinden sozusagen die ursprünglichen Korngrenzen und es entsteht ein sehr einheitlicher, gut abbindender und leicht sinter- und schmelzbarer Grünkörper. Als Folge ist das Glas dann allerdings nicht mehr alkalifrei. Der Anwender hat im Einzelfall abzuwägen, ob der Nutzen durch die deutlich besseren Prozeßabläufe, die im allgemeinen geringe Verschlechterung der chemischen Beständigkeit kompensiert. Vorteilhaft ist die Verwendung von Alkalioxiden insbesondere dann, wenn der eigentliche Schmelzvorgang unter Hochfrequenzschmelzen abläuft, da die Alkalioxide wie zuvor beschrieben die Koppelfähigkeit der Schmelze verbessern können.

Statt Alkalioxiden kann auch eine wässrige Ammoniaklösung verwendet werden. Allerdings ist der pH-Wert bei weitem nicht so basisch wie bei den Alkalioxiden, die zuvor beschriebenen Reaktionen laufen dann weniger ausgeprägt ab. Weiterhin kann Stickstoff, beispielsweise als Nitrid, im Glas verbleiben. Es ist im Einzelfall je nach Anwendung abzuwägen, ob diese, wenn auch geringen Mengen, stören können, beispielsweise durch Verfärbungen.

Es ist ebenfalls möglich, die Grün- oder Kompaktkörper nicht direkt in das Schmelzgefäß einzulegen, sondern einer Sinterung zu unterziehen. Dies kann beispielsweise in Kammeröfen, Tunnelöfen oder Drehrohröfen bei Temperaturen zwischen 700°C und 1600°C geschehen. Dies hat den Vorteil, daß die Grün- oder Kompaktkörper zu Sinterkörpern verdichtet werden. Wird ein Sinterkörper zum Schmelzen eingelegt, kann dies den Vorteil haben, daß die Wärmeübertragung in der Schmelze und damit die Schmelzbarkeit verbessert wird. Darüber hinaus bewirkt die Sinterung eine Volumenkompaktierung und dadurch einen geringeren Platzbedarf bei der Lagerung sowie eine verbesserte chemische Stabilität des Lagerguts. In einem Sinterkörper sind ferner weniger eingeschlossene Gase enthalten und beim Einlegen entsteht weniger Staub als beim Einlegen von Pulvern. Enthält das Gemenge Carbonate und/oder Nitrate, ist die Sinterung vorteilhaft, weil diese Komponenten dazu neigen, bei Erhitzung Gase freizusetzen. Insbesondere Nitrate können jedoch das Schmelzgefäß angreifen. Werden die Grün- oder Kompaktkörper gesintert, erfolgt die Gasfreisetzung bereits während der Sinterung, weshalb der Anteil der gasfreisetzenden Komponenten im Gemenge reduziert wird und der Sinterkörper über längere Zeit einge-

lagert werden kann als ein Grün- oder Kompaktkörper. Darin können produktionstechnische Vorteile begründet sein. Ferner kann das i.d.R. teure Schmelzgefäß, in dem sehr hohe Temperaturen erreicht werden müssen, von vorgelagerten Reaktionen entlastet werden, wenn Sinterkörper eingelegt werden, da diese Vorreaktionen bereits während der Sinterung stattgefunden haben. Außerdem kann das Schmelzgefäß auf diese Weise vor den genannten schädigenden Substanzen, beispielsweise Nitraten, geschützt werden. Als Folge wird es so möglich, preiswertere Schmelzgefäße zu verwenden.

In einer besonders bevorzugten Ausgestaltung des Verfahrens erfolgt die Sinterung unmittelbar vor der Einlage in das Schmelzgefäß. In einer entsprechenden Schmelzanlage befindet sich die Einrichtung zum Sintern direkt in Linie vor der Einrichtung zum Schmelzen. Die Abwärme der Schmelzeinrichtung kann auf diese Weise während des Sintervorgangs zum Vorheizen der Grün- oder Kompaktkörper auf Reaktionstemperatur beitragen und der Wärmehalt des Sinterkörpers geht bei der Einlage in das Schmelzgefäß nicht verloren.

Das erfindungsgemäße Glas kann als Dentalglas eingesetzt werden. Bevorzugt findet es Anwendung als Füllstoff in Kompositen für die Zahnrestauration, besonders bevorzugt für auf Epoxydharz basierende Füllstoffe, die weitgehend chemisch inerte Füllstoffe erfordern. Ebenfalls im Sinne der Erfindung ist die Verwendung des erfindungsgemäßen Glases als Röntgenopaker in Dentalmassen. Das Glas ist geeignet, teure kristalline Röntgenopaker wie beispielsweise YbF_3 zu ersetzen.

Aufgrund seiner optischen Eigenschaften kann das erfindungsgemäße Glas ebenfalls für optische Anwendungen verwendet werden. Da es weitgehend chemisch inert ist, eignet es sich für Anwendungen in der Displaytechnik, als Substratglas in der Photovoltaik und als Substratglas für biochemische Anwendungen, insbesondere für molekulare Screeningverfahren. Aufgrund seiner hohen Temperaturbeständigkeit eignet sich das erfindungsgemäße Glas auch als Lampenglas, insbesondere für den Einsatz in Halogenlampen. Ferner kann das erfindungsgemäße Glas als Targetmaterial für Physical-Vapour-Deposition-Prozesse, kurz PVD-Prozesse, verwendet werden. Ein Beispiel eines PVD-Prozesses ist die Elektronenstrahlverdampfung. Hierbei wird das erfindungsgemäße Glas als Target in einer Vakuumkammer mit einem Elektronenstrahl beschossen und somit verdampft. Der Dampf kann sich auf einem Substrat niederschlagen und dieses somit beschichten.

Es ist ebenfalls möglich, das erfindungsgemäße Glas als Ausgangsmaterial für Glasfasern zu verwenden. Aufgrund seiner guten chemischen Beständigkeit bietet sich als Anwendungsgebiet insbesondere die Verwendung dieser Glasfasern als Verstärkungen in Verbundwerkstoffen und/oder als Betonverstärkungen an.

Beispiele der erfindungsgemäßen Gläser sind in Tabelle 1 aufgelistet. Beispiel Nr. 38 ist ein aus der DE 101 00 680 A1 bekanntes Glas, das dort mit einem Sol-Gel-Verfahren und hier durch Hochtemperaturschmelzen erzeugt wurde. Beispiel Nr. 37 ist ebenfalls ein binäres Glas aus den Komponenten SiO_2 und ZrO_2 , das durch Hochtemperaturschmelzen erzeugt wurde. Die Beispiele Nr. 37 und 38 dienen als Vergleichsbeispiele zu dem erfindungsgemäßen Gläsern Nr. 1 bis 36.

Zur Glasherstellung wurden entweder Grün- oder Sinterkörper in das Schmelzgefäß eingelegt. Als Schmelzgefäß wurde ein hauptsächlich aus Iridium bestehender Tiegel verwendet, der mittels induktiv zugeführter elektrischer Energie beheizt wurde. Der hauptsächlich aus Iridium bestehende Tiegel gibt die aufgenommene elektrische Energie mittels Strahlungswärme und direkter Wärmeleitung an das eingelegte Gemenge und/oder die Schmelze ab. Als maximale Schmelztemperatur wurden etwa 2300°C erreicht.

Zur Weiterverarbeitung wurde das flüssige Glas der Schmelze entnommen und in Form von Glasposten erstarren lassen. Die erkalteten Glasposten wurden mit Hilfe des aus der DE 41 00 604 C1 bekannten Verfahrens zu einem Glaspulver mit einer mittleren Korngröße von höchstens $10\ \mu\text{m}$ zermahlen. Die Glaseigenschaften wurden anhand von Glasposten bestimmt, die nicht zu Pulvern zermahlen wurden. Sämtliche Gläser Nr. 1 bis 36 weisen eine hervorragende chemische Beständigkeit gegenüber Säuren, Laugen und Wasser auf; sie sind ferner weitestgehend chemisch inert. Die Brechungsindices n_d und die Dichte D der Varianten des erfindungsgemäßen Glases sind ebenfalls in Tabelle 1 aufgeführt.

Die Vergleichsbeispiele Nr. 37 und 38 enthalten nur SiO_2 und ZrO_2 , weisen einen Brechungsindex n_d von 1,498 bzw. 1,513 und eine Dichte D von $2,297\ \text{g/cm}^3$ bzw. $2,357\ \text{g/cm}^3$ auf.

Im Vergleich dazu wurden bei dem Beispiel Nr. 9 2 Mol-% des ZrO_2 -Gehalts von Beispiel Nr. 37 durch Yb_2O_3 substituiert. Diese Substitution bewirkt nur eine sehr geringe Änderung des Brechungsindex, aber um etwa 6% größere Dichte. Da die Dichte mit der Röntgenopazität korreliert, bedeutet eine große Dichte gleichzeitig eine hohe Röntgenopazität, die für die Anwendung von Gläsern als

Füllstoff in Dentalmassen Voraussetzung ist. Das Glas des Beispiels Nr. 9 verbessert folglich die Röntgenopazität gegenüber dem Stand der Technik, ohne die optischen Eigenschaften nennenswert zu verändern.

In Beispiel Nr. 8 wurden im Vergleich zu Beispiel Nr. 37 der Gehalt von SiO_2 um 1,8 Mol-% und der Gehalt von ZrO_2 um 3,2 Mol-% reduziert, während Yb_2O_3 mit einem Gehalt von 5 Mol-% in diesem Glas enthalten war. Als Folge ist ein Zuwachs des Brechungsindex um nur rund 1,7% zu beobachten, während die Dichte um rund 17% verglichen mit Beispiel Nr. 37 zunimmt. Somit ist auch das Glas des Beispiels Nr. 8 hervorragend für den erfindungsgemäßen Zweck einzusetzen.

Das Verhältnis des prozentualen Zuwachses der Dichte eines Beispielglases zu dem prozentualen Zuwachs des Brechungsindex eines Beispielglases jeweils in Bezug zu dem Glas des Beispiels Nr. 37 wird im weiteren „Opazitätsfaktor“ F_O genannt. Je größer F_O eines erfindungsgemäßen Glases ist, desto günstiger ist im allgemeinen das Verhältnis zwischen vorliegender Brechungsindexänderung und erreichter Dichteerhöhung.

Die Beispiele Nr. 23 bis 28 belegen, daß eine Reduzierung des SiO_2 -Gehalts auf 92 Mol-% und des ZrO_2 -Gehalts auf 3 Mol-% bei einem Gehalt von zusätzlichen Oxiden von 4,9 Mol-% bei dem Vorhandensein von Yb_2O_3 ebenfalls zu einer Erhöhung der Dichte führen. Allerdings steigt im Fall von Nb_2O_5 und Ta_2O_5 ebenfalls der Brechungsindex stark an. Beispiel Nr. 9 zeigt mit einem Opazitätsfaktor von 17,0 einen sehr guten Kompromiß aus Brechungsindex- und Dichteerhöhung. Darüber hinaus belegt Beispiel Nr. 9 durch den Vergleich mit den Beispielen Nr. 23 bis 28, die einen erheblich geringeren Gehalt an Yb_2O_3 als Beispiel Nr. 9 und F_O -Werte zwischen 2,2 und 13,0 aufweisen, daß insbesondere Yb_2O_3 als Bestandteil eines Glases eine effiziente Erhöhung der Dichte und damit der Röntgenopazität ohne eine allzu große Erhöhung des Brechungsindex zur Folge hat.

Um die Auswirkungen des Vorhandenseins von Yb_2O_3 in Glaszusammensetzungen weiter verdeutlichen zu können, wurden die Gläser entsprechend den Beispielen Nr. 1 und 2 erschmolzen. Diese bestehen nur aus SiO_2 und einem relativ großen Anteil an Yb_2O_3 . Der Anteil von 18 Mol-% Yb_2O_3 in Beispiel Nr. 1 bewirkt im Vergleich zu Beispiel Nr. 37 einen Anstieg des Brechungsindex um 8,6%, während die Dichte um 64,4% zunimmt. Ein Glas mit einem Gehalt von 25 Mol-% Yb_2O_3 gemäß Beispiel Nr. 2 weist bereits einen um 12,7% größeren Brechungsindex und eine um 89,7% größere Dichte als das Glas des Beispiels Nr.

37 auf. Daß Yb_2O_3 besser als ZrO_2 geeignet ist, wenn eine möglichst große Dichteerhöhung bei einer möglichst geringen Brechungsindexerhöhung eines Glases angestrebt wird, kann durch den Vergleich der vorgenannten Beispiele mit den Beispielen Nr. 3 und 4 belegt werden. In Beispiel Nr. 3 wurde die Hälfte des Yb_2O_3 -Gehalts von Beispiel Nr. 1 durch ZrO_2 substituiert. Das erhaltene Glas Nr. 3 weist zwar nur einen Zuwachs von n_d um 7,5% im Vergleich zu Beispiel Nr. 37 auf, was an und für sich günstiger wäre, allerdings aber auch nur einen Zuwachs der Dichte um 41,4% verglichen mit Beispiel Nr. 37. Daraus resultiert der F_O -Wert von 5,6 für Beispiel Nr. 3, der signifikant niedriger ist als der F_O -Wert von 7,5 des Beispiels Nr. 1. Analog ist in Beispiel Nr. 4 die Hälfte des Yb_2O_3 -Gehalts von Beispiel Nr. 2 durch ZrO substituiert. Während Beispiel Nr. 2 einen F_O -Wert von 7,1 aufzeigt, wird in Beispiel Nr. 4 nur ein F_O -Wert von 5,2 erreicht. Selbstverständlich ist der Wert von F_O alleine nicht alleine ausschlaggebend für die möglichen Anwendungsgebiete der erfindungsgemäßen Gläser, da auch die absolute Größe des jeweiligen Brechungsindex hierfür eine Rolle spielen kann.

Daß durch eine geeignete Kombination auch der anderen Bestandteile der erfindungsgemäßen Gläser ein hoch röntgenopakes und niedrigbrechendes Glas erhalten werden kann, das für verschiedene Anwendungszwecke und Gegebenheiten das geeignetste ist, kann insbesondere durch die Beispiele Nr. 29 bis 34 demonstriert werden. Diese enthalten neben 92 Mol-% SiO_2 , 2 Mol-% Yb_2O_3 und 3 Mol-% ZrO_2 jeweils ein weiteres der genannten Oxide. Die Brechungsindizes dieser Gläser liegen zwischen 1,515 und 1,553 und ihre Dichte zwischen 2,507 g/cm³ und 2,937 g/cm³. Somit werden F_O -Werte zwischen 3,5 und 11,5 erreicht.

Die Beispiele 35 und 36 zeigen ein Glas, das ähnlich den bekannten Röntgenopakern Fluorid enthält. Aus Gründen der Vergleichbarkeit mit den übrigen Beispielen werden die äquivalenten Synthesewerte für La_2F_6 und Yb_2F_6 angegeben. Beispiel Nr. 35 ist abgeleitet von den Beispielen Nr. 29 bis 34, wobei die zusätzliche oxidische Komponente durch La_2F_6 (äquivalenter Synthesewert) ersetzt wurde. Gegenüber Vergleichsbeispiel Nr. 37 ist der Brechungsindex bei diesem Beispiel um rund 1,4% erhöht, während die Dichte um rund 13,4% zunimmt. F_O in Beispiel Nr. 35 beträgt somit etwa 9,8.

In Beispiel Nr. 36 wurde der Yb_2O_3 -Gehalt des Beispiels Nr. 9 durch Yb_2F_6 (äquivalenter Synthesewert) ersetzt. Der Brechungsindex dieses Glases ist nur um 0,2% größer als der des Vergleichsbeispiels Nr. 37, die Dichte aber um 5,3%. Daraus berechnet sich ein Wert des F_O -Faktors von rund 22,8. Die Verwendung von Ytterbiumfluorid in dem erfindungsgemäßen Glas ist somit beson-

ders vorteilhaft, wenn bei der Verwendung als Füllstoff in Kompositen für die Zahnrestauration hohe Anforderungen an die optischen Eigenschaften des Glases gestellt werden.

Sämtliche Beispiele zeigen auch, daß neben der Einstellung von Brechungsindex und Dichte durch die Abstimmung der Bestandteile in Hinblick auf ihre Röntgenabsorptionsbanden wie zuvor beschrieben eine Anpassung des Glases an die Röntgenquelle möglich ist.

Gegenüber dem Stand der Technik ist das erfindungsgemäße Glas u.a. wegen dem Verzicht auf B_2O_3 und/oder Al_2O_3 weitestgehend chemisch inert. Es weist eine verbesserte Röntgenopazität auf und seine Brechungsindices können in einem angemessenen Bereich um 1,498 an den Anwendungszweck angepaßt werden. Dadurch ist es in vorteilhafter Weise insbesondere als Füllstoffe in Dentalmassen, aber auch für andere Anwendungen, welche hohe Anforderungen u.a. an die Reinheit sowie die chemische und die Temperaturbeständigkeit stellen, verwendet werden. Durch das erfindungsgemäße Verfahren kann es kostengünstig großtechnisch hergestellt werden.

Tabelle 1

Zusammensetzungen des röntgenopaken Glases in Mol-%

| Bei- spiel Nr. | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| SiO ₂ | 82 | 75 | 82 | 75 | 75 | 88,1 | 88,1 | 92 | 93,8 | 88,1 | 88,1 | 88,1 | 88,1 | 88,1 | 88,1 | 82 | 88,1 | 88,1 | 88,1 |
| Yb ₂ O ₃ | 18 | 25 | 9 | 12,5 | 12,5 | 5 | 10 | 5 | 2 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 6 | 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| ZrO ₂ | | | 9 | 12,5 | 6,25 | 6,9 | 1,9 | 3 | 4,2 | 6,9 | 6,9 | 6,9 | 6,9 | 6,9 | 6,9 | 6 | 1,9 | 1,9 | 1,9 |
| Nb ₂ O ₅ | | | | | | | | | | 4,9 | | | | | | | 9,9 | | |
| Ta ₂ O ₅ | | | | | | | | | | | 4,9 | | | | | | | 9,9 | |
| HfO ₂ | | | | | | | | | | | | 4,9 | | | | | | | 9,9 |
| WO ₃ | | | | | | | | | | | | | 4,9 | | | | | | |
| La ₂ O ₃ | | | | | 6,25 | | | | | | | | | 4,9 | | | | | |
| Y ₂ O ₃ | | | | | | | | | | | | | | | 4,9 | 6 | | | |
| La ₂ F ₆ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Yb ₂ F ₆ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| n _d | 1,626 | 1,687 | 1,609 | 1,668 | 1,672 | 1,581 | 1,591 | 1,524 | 1,503 | 1,631 | 1,621 | 1,571 | 1,581 | 1,571 | 1,571 | 1,602 | 1,681 | 1,661 | 1,561 |
| D | 3,777 | 4,357 | 3,247 | 3,667 | 3,797 | 3,044 | 3,364 | 2,687 | 2,428 | 2,894 | 3,444 | 2,914 | 2,894 | 2,854 | 2,744 | 3,077 | 3,054 | 4,084 | 3,104 |
| F _o | 7,5 | 7,1 | 5,6 | 5,2 | 5,6 | 5,8 | 7,4 | 9,6 | 17,0 | 2,9 | 6,1 | 5,5 | 4,7 | 4,9 | 4,0 | 4,9 | 2,7 | 7,1 | 8,3 |

Tabelle 1 (Fortsetzung)

| Beispiel Nr. | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 | 31 | 32 | 33 | 34 | 35 | 36 | 37 | 38 |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| SiO ₂ | 88,1 | 88,1 | 88,1 | 92 | 92 | 92 | 92 | 92 | 92 | 92 | 92 | 92 | 92 | 92 | 92 | 92 | 93,8 | 93,8 | 92 |
| Yb ₂ O ₃ | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | | | |
| ZrO ₂ | 1,9 | 1,9 | 1,9 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 4,2 | 6,2 | 8 |
| Nb ₂ O ₅ | | | | 4,9 | | | | | | 3 | | | | | | | | | |
| Ta ₂ O ₅ | | | | | 4,9 | | | | | | 3 | | | | | | | | |
| HfO ₂ | | | | | | 4,9 | | | | | | 3 | | | | | | | |
| WO ₃ | 9,9 | | | | | | 4,9 | | | | | | 3 | | | | | | |
| La ₂ O ₃ | | 9,9 | | | | | | 4,9 | | | | | | 3 | | | | | |
| Y ₂ O ₃ | | | 9,9 | | | | | | 4,9 | | | | | | 3 | | | | |
| La ₂ F ₆ | | | | | | | | | | | | | | | | 3 | | | |
| Yb ₂ F ₆ | | | | | | | | | | | | | | | | | 2 | | |
| n _d | 1,581 | 1,581 | 1,571 | 1,573 | 1,564 | 1,51 | 1,522 | 1,519 | 1,514 | 1,553 | 1,549 | 1,515 | 1,523 | 1,521 | 1,518 | 1,518 | 1,501 | 1,498 | 1,513 |
| D | 3,074 | 2,984 | 2,764 | 2,547 | 3,097 | 2,547 | 2,537 | 2,487 | 2,377 | 2,597 | 2,937 | 2,607 | 2,597 | 2,567 | 2,507 | 2,605 | 2,419 | 2,297 | 2,357 |
| F ₀ | 6,1 | 5,4 | 4,1 | 2,2 | 7,8 | 13,0 | 6,4 | 5,8 | 3,2 | 3,5 | 8,1 | 11,5 | 7,7 | 7,5 | 6,7 | 9,8 | 22,7 | | |

PATENTANSPRÜCHE

- 1.) Röntgenopakes Glas, gekennzeichnet durch eine Zusammensetzung (in Mol-%) von:

| | |
|--------------------------------|----------|
| SiO ₂ | 60 - 98 |
| Yb ₂ O ₃ | 0,1 - 40 |
| ZrO ₂ | 0 - 40 |

- 2.) Röntgenopakes Glas nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch eine Zusammensetzung (in Mol-%) von:

| | |
|--------------------------------|----------|
| SiO ₂ | 60 - 98 |
| Yb ₂ O ₃ | 0,1 - 40 |
| ZrO ₂ | 0,1 - 40 |

- 3.) Röntgenopakes Glas nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch eine Zusammensetzung (in Mol-%) von:

| | |
|--------------------------------|----------|
| SiO ₂ | 70 - 98 |
| Yb ₂ O ₃ | 0,5 - 15 |
| ZrO ₂ | 0,5 - 15 |

- 4.) Röntgenopakes Glas nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch eine Zusammensetzung (in Mol-%) von:

| | |
|--------------------------------|---------|
| SiO ₂ | 70 - 98 |
| Yb ₂ O ₃ | 1 - 15 |
| ZrO ₂ | 1 - 15 |

- 5.) Röntgenopakes Glas nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch einen zusätzlichen Gehalt (in Mol-%) von:

| | |
|--------------------------------|--------|
| WO ₃ | 0 - 40 |
| La ₂ O ₃ | 0 - 40 |
| Nb ₂ O ₅ | 0 - 40 |
| HfO ₂ | 0 - 40 |

| | |
|-------------------------|--------|
| Ta_2O_5 | 0 - 40 |
| Gd_2O_3 | 0 - 40 |
| Lu_2O_3 | 0 - 40 |
| Sc_2O_3 | 0 - 40 |
| Y_2O_3 | 0 - 40 |
| F_2 | 0 - 5 |

- 6.) Röntgenopakes Glas nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch einen zusätzlichen Gehalt (in Mol-%) von:

| | |
|---|---------|
| Li_2O | 0 - <10 |
| Na_2O | 0 - <10 |
| K_2O | 0 - <10 |
| mit $\Sigma \text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ | 0 - <10 |

- 7.) Röntgenopakes Glas nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch einen zusätzlichen Gehalt (in Mol-%) von:

| | |
|--|---------|
| MgO | 0 - 10 |
| CaO | 0 - 10 |
| SrO | 0 - 10 |
| BaO | 0 - 10 |
| ZnO | 0 - 10 |
| mit $\Sigma \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ | 0 - <10 |

- 8.) Röntgenopakes Glas nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch einen zusätzlichen Gehalt (in Mol-%) von:

| | |
|---|---------|
| TiO_2 | 0 - 10 |
| GeO_2 | 0 - 10 |
| P_2O_5 | 0 - 10 |
| mit $\Sigma \text{TiO}_2 + \text{GeO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5$ | 0 - <15 |

- 9.) Röntgenopakes Glas nach mindestens einem der Ansprüche 5 bis 8, gekennzeichnet durch eine Zusammensetzung, die höchstens fünf oxidische Komponenten beinhaltet.

- 10.) Röntgenopakes Glas nach mindestens einem der Ansprüche 4 bis 8, gekennzeichnet durch eine Zusammensetzung, die höchstens vier oxidische Komponenten beinhaltet.
- 11.) Röntgenopakes Glas nach mindestens einem der Ansprüche 4 bis 8, gekennzeichnet durch eine Zusammensetzung, die höchstens drei oxidische Komponenten beinhaltet.
- 12.) Glaspulver mit einer mittleren Korngröße bis zu 20 μm , gekennzeichnet durch eine Zusammensetzung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11.
- 13.) Glaspulver nach Anspruch 12, gekennzeichnet durch eine Silanisierung seiner Oberfläche.
- 14.) Verfahren zur Herstellung eines Glases mit einer Zusammensetzung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, umfassend die Gemengeaufbereitung aus den Rohstoffkomponenten des Glases, die Gemengeeinlage und das Schmelzen in einem Schmelzgefäß, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur beim Schmelzen mindestens 1500°C, besonders bevorzugt mindestens 1600°C beträgt.
- 15.) Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Schmelzgefäß zumindest teilweise aus massivem Iridium und/oder Legierungen mit hohem Iridiumgehalt besteht.
- 16.) Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Schmelzen mit Hilfe der Einstrahlung von Hochfrequenz erfolgt.
- 17.) Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Hochfrequenz von 50kHz bis 2 MHz beträgt.
- 18.) Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 14 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest eine Rohstoffkomponente des Glases vor der Gemengeeinlage als nanoskaliges Pulver vorliegt.
- 19.) Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 14 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß für die Gemengeaufbereitung zumindest eine Rohstoffkomponente als nanoskaliges Pulver vorliegt, das zusammen mit den übrigen Rohstoffkomponenten in einem Lösungsmittel dispergiert

und/oder gelöst, in eine Form eingebracht und zu einem Grünkörper getrocknet wird.

- 20.) Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Trocknung der in die Form eingebrachten dispergierten und/oder gelösten Rohstoffkomponenten mit Hilfe der Einwirkung von Mikrowellenstrahlung erfolgt.
- 21.) Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Form zumindest teilweise aus einem nicht benetzenden Material, bevorzugt Teflon, besteht.
- 22.) Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 19 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß der Grünkörper als Ganzes oder gemahlen als Gemenge eingelegt wird.
- 23.) Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 19 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß der Grünkörper gemahlen, in einem Lösungsmittel dispergiert und/oder gelöst und zu einem Kompaktkörper getrocknet wird.
- 24.) Verfahren nach Anspruch 19 und/oder 23, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel Alkalilauge oder Ammoniakwasser verwendet wird.
- 25.) Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 19 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß der Grünkörper und/oder der Kompaktkörper gesintert werden.
- 26.) Verfahren nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, daß die Abwärme des Schmelzens zumindest teilweise für die Sinterung verwendet wird.
- 27.) Verwendung eines Glases nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11 als Dentalglas.
- 28.) Verwendung eines Glases nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11 als Füllstoff in Kompositen für die Zahnrestauration.
- 29.) Verwendung eines Glases nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11 als Füllstoff in Kompositen auf Epoxydharzbasis für die Zahnrestauration.

- 30.) Verwendung eines Glases nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11 als Röntgenopaker in Dentalmassen.
- 31.) Verwendung eines Glases nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11 für optische Anwendungen.
- 32.) Verwendung eines Glases nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11 in der Displaytechnik.
- 33.) Verwendung eines Glases nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11 als Substratglas in der Photovoltaik.
- 34.) Verwendung eines Glases nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11 als Lampenglas.
- 35.) Verwendung eines Glases nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11 als Substratglas für biochemische Anwendungen.
- 36.) Verwendung eines Glases nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11 als Targetmaterial in PVD-Prozessen.
- 37.) Verwendung eines Glases nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11 als Glasfaser, insbesondere zur Betonverstärkung.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/014760

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C03C3/04 A61K6/027

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C03C A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category ° | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X | DE 32 06 227 A1 (SCHOTT GLASWERKE; SCHOTT GLASWERKE, 6500 MAINZ, DE) 8 September 1983 (1983-09-08) page 10, line 4 - line 8 table 1 example 3 claims 2,6,10 | 1-11,31 |
| X | WO 98/58884 A (CORNING INCORPORATED) 30 December 1998 (1998-12-30) claims | 1-11,31 |
| A | DE 198 49 388 A1 (SCHOTT GLAS) 4 May 2000 (2000-05-04) cited in the application claims | 1-37 |
| | ----- -/-- ----- | |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 April 2005

Date of mailing of the international search report

25/04/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Thornton, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/014760

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| A | WO 03/031355 A (SCHOTT GLAS; CARL-ZEISS-STIFTUNG TRADING AS SCHOTT GLASS; CARL-ZEISS-S) 17 April 2003 (2003-04-17) cited in the application page 17, line 1 - line 7 claims ----- | 1-37 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/014760

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|----|---------------------|----------------------------|---------------------|
| DE 3206227 | A1 | 08-09-1983 | DD 207698 A5 | 14-03-1984 |
| | | | FR 2521978 A1 | 26-08-1983 |
| | | | GB 2115403 A , B | 07-09-1983 |
| | | | US 4562161 A | 31-12-1985 |
| | | | US 4719186 A | 12-01-1988 |
| WO 9858884 | A | 30-12-1998 | AU 743385 B2 | 24-01-2002 |
| | | | AU 8142798 A | 04-01-1999 |
| | | | CA 2289768 A1 | 30-12-1998 |
| | | | CN 1261332 A | 26-07-2000 |
| | | | EP 1015396 A1 | 05-07-2000 |
| | | | JP 2002510273 T | 02-04-2002 |
| | | | WO 9858884 A1 | 30-12-1998 |
| | | | US 6128430 A | 03-10-2000 |
| | | | US 6374641 B1 | 23-04-2002 |
| DE 19849388 | A1 | 04-05-2000 | AU 749926 B2 | 04-07-2002 |
| | | | AU 5598599 A | 04-05-2000 |
| | | | EP 0997132 A1 | 03-05-2000 |
| | | | JP 2000143430 A | 23-05-2000 |
| | | | US 6297181 B1 | 02-10-2001 |
| WO 03031355 | A | 17-04-2003 | AU 2002342681 A1 | 22-04-2003 |
| | | | AU 2002350474 A1 | 22-04-2003 |
| | | | DE 10202024 A1 | 24-04-2003 |
| | | | DE 10244807 A1 | 10-07-2003 |
| | | | WO 03031353 A2 | 17-04-2003 |
| | | | WO 03031355 A1 | 17-04-2003 |
| | | | EP 1434741 A2 | 07-07-2004 |
| | | | EP 1432654 A1 | 30-06-2004 |
| | | | JP 2005504707 T | 17-02-2005 |
| | | | US 2005005646 A1 | 13-01-2005 |
| | | | US 2005039492 A1 | 24-02-2005 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/014760

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C03C3/04 A61K6/027

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C03C A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| X | DE 32 06 227 A1 (SCHOTT GLASWERKE; SCHOTT GLASWERKE, 6500 MAINZ, DE) 8. September 1983 (1983-09-08) Seite 10, Zeile 4 - Zeile 8 Tabelle 1 Beispiel 3 Ansprüche 2,6,10 | 1-11,31 |
| X | WO 98/58884 A (CORNING INCORPORATED) 30. Dezember 1998 (1998-12-30) Ansprüche | 1-11,31 |
| A | DE 198 49 388 A1 (SCHOTT GLAS) 4. Mai 2000 (2000-05-04) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche | 1-37 |
| | ----- -/-- ----- | |

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

6. April 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

25/04/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Thornton, S

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie° | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| A | WO 03/031355 A (SCHOTT GLAS; CARL-ZEISS-STIFTUNG TRADING AS SCHOTT GLASS; CARL-ZEISS-S) 17. April 2003 (2003-04-17) in der Anmeldung erwähnt Seite 17, Zeile 1 - Zeile 7 Ansprüche ----- | 1-37 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/014760

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|---|--|
| DE 3206227 A1 | 08-09-1983 | DD 207698 A5 FR 2521978 A1 GB 2115403 A , B US 4562161 A US 4719186 A | 14-03-1984 26-08-1983 07-09-1983 31-12-1985 12-01-1988 |
| WO 9858884 A | 30-12-1998 | AU 743385 B2 AU 8142798 A CA 2289768 A1 CN 1261332 A EP 1015396 A1 JP 2002510273 T WO 9858884 A1 US 6128430 A US 6374641 B1 | 24-01-2002 04-01-1999 30-12-1998 26-07-2000 05-07-2000 02-04-2002 30-12-1998 03-10-2000 23-04-2002 |
| DE 19849388 A1 | 04-05-2000 | AU 749926 B2 AU 5598599 A EP 0997132 A1 JP 2000143430 A US 6297181 B1 | 04-07-2002 04-05-2000 03-05-2000 23-05-2000 02-10-2001 |
| WO 03031355 A | 17-04-2003 | AU 2002342681 A1 AU 2002350474 A1 DE 10202024 A1 DE 10244807 A1 WO 03031353 A2 WO 03031355 A1 EP 1434741 A2 EP 1432654 A1 JP 2005504707 T US 2005005646 A1 US 2005039492 A1 | 22-04-2003 22-04-2003 24-04-2003 10-07-2003 17-04-2003 17-04-2003 07-07-2004 30-06-2004 17-02-2005 13-01-2005 24-02-2005 |